Beitrag zur Kenntnis des Tetraphenylthiophens, seiner Nitro- und Aminoderivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Hohen Mathematisch-naturwissenschaftlich. Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Bonn.

Vorgelegt von

Emmi Graef

aus Wuppertal-Barmen

Bonn 1937

Anton Brand, Bonn.

Referent: Professor Dr. W. Dilthey.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Dilthey, unter deſſen Leitung die vorliegende Arbeit entſtand, ſage ich für ſeine vielſeitigen Anregungen meinen herzlichſten Dank.

Inhaltsverzeichnis.

Theoretiſcher Teil

Seite

I. Tetraphenylthiophen 7
II. Nitrierung von Tetraphenylthiophen 9
III. Die Stellung der Nitrogruppe im Mononitrotetraphenylthiophen 11
IV. Die Stellung der Nitrogruppen in den Dinitroderivaten 15
V. Konſtitutionsbeweiſende Kondenſationsverſuche . . 17
VI. Aminoderivate des Tetraphenylthiophens 18
VII. Zuſammenfaſſung 19

Experimenteller Teil

I. Darſtellung von Tetraphenylthiophen 20
II. Nitrierungsprodukte von Tetraphenylthiophen . 20
A) 1. α-4-Nitrotetraphenylthiophen 20
2. α-4-Aminotetraphenylthiophen 21
3. α-4-Tetraphenylthiophendiazoniumperchlorat . 22
4. α-4-Oxytetraphenylthiophen 22
5. α-4-Acetylaminotetraphenylthiophen . . . 23
6. α-4-Anisalaminotetraphenylthiophen . . . 23
7. α-4-Nitrotetraphenylthiophen-S-dioxyd . . . 24
8. Oxydation von α-4-Acetylaminotetraphenylthiophen 24
9. Ozonabbau von α-4-Nitrotetraphenylthiophen-S-dioxyd 25
B) 1. αα'-44'-Dinitrotetraphenylthiophen und αβ-44'-Dinitrotetraphenyhthiophen 26
2. αα'-44'-Diaminotetraphenylthiophen 27
3. αα'-44'-Diacetyldiaminotetraphenylthiophen . . 28
4. αα'-44'-Dibenzoyldiaminotetraphenylthiophen . 28
5. αα'-44'-Dianisaldiaminotetraphenylthiophen . . 29
6. Kupplungsprodukt von β-Naphtol mit αα'-44,-Tetraphenylthiophendiazoniumchlorid . . . 29

7. Reduktionsverſuche von αα'-44'-Dinitrotetraphenylthiophen unter verſchiedenen Bedingungen . 30
8. αα'-44'-Dinitrotetraphenylthiophen-S-dioxyd . 31
9. Titration des Alkaliſalzes 32
10. Abbauverſuche mit verſchiedenen Oxydationsmitteln 33-35
C) 1. αβ-44'-Dinitrotetraphenylthiophen 26
2. αβ-44'-Diaminotetraphenylthiophen 36
3. αβ-44'-Dinitrotetraphenylthiophen-S-dioxyd . 36
4. Abbauverſuche unter verſchiedenen Oxydationsbedingungen 37
D) 1. Hexanitrotetraphenylthiophen 38
III. Nitrierungsprodukte von α-4-Nitrotetraphenylthiophen
1. αα'-44'-Dinitrotetraphenylthiophen und αβ-44'-Dinitrotetraphenylthiophen 39
IV. Nitrierung von αα'-44'-Dinitrotetraphenylthiophen
1. Tetranitrotetraphenylthiophen 40
V. Nitrierung von Tetraphenylthiophen-S-dioxyd
1. α-4-Nitrotetraphenylthiophen-S-dioxyd . . . 40
VI. Kondenſationsverſuche 41-45

THEORETISCHER TEIL.

I. Tetraphenylthiophen.

Tetraphenylthiophen (Thioneſſal) wurde wohl zuerſt im Jahre 1844 von A. Laurent[1]) beobachtet, als er Benzenſulfür (Thiobenzaldehyd) der trockenen Deſtillation unterwarf. Als Summenformel gibt er $C_{26}H_9S$ an und fand den Schmelzpunkt 179°. Nitrierungsverſuche ergaben ein gelbes, flockiges Pulver.

1865 wird Thioneſſal vom Schmelzpunkt 180° und der Summenformel $C_{26}H_{18}S$ von C. Märker[2]) wieder erwähnt, der es bei der trockenen Deſtillation von Benzylſulfid und Benzyldiſulfid neben anderen Produkten gewann.

Die richtige Formel für Tetraphenylthiophen $C_{28}H_{20}S$ ermittelte erſt M. Fleiſcher[3]) im Jahre 1866, der den Stoff auch bei der Deſtillation von Sulfobenzol (Benzylſulfid) erhielt. Mit Brom ſtellte er Tribromthioneſſal her und mit rauchender Salpeterſäure ein Tetranitroderivat, auf welches im Laufe der Ausführungen noch Bezug genommen wird.

J. Dorn[4]) und C. Forſt[5]) unterſuchten im Jahre 1875 ebenfalls die bei der trockenen Deſtillation von Benzylſulfid auftretenden Reaktionsprodukte. Erſterer ſtellte aus Thioneſſal ein Dichlorderivat her und nahm außerdem Oxydationsverſuche mit Salzſäure und Kaliumchlorat vor.

Br. Radziszewski[6]) erhielt Thioneſſal neben Stilben beim trockenen Erhitzen von phenyleſſigſauren Barium mit Schwefel, aber erſt Ziegler[7]) ſprach das beim Zuſammenſchmelzen von Phenyleſſigſäure mit Schwefel neben Stilben erhaltene Produkt als Tetraphenylthiophen an. In geringer Menge erhielt er es auch beim Schmelzen von Desoxybenzoin mit Schwefel.

Bei allen bisher genannten Autoren ſind über die Mengenverhältniſſe der entſtehenden Produkte keine zahlenmäßigen Angaben zu finden. Erſt nachdem E. Baumann und M. Klett[8]) feſtſtellten, daß Thioneſſal vermutlich nicht als primäres Zer-

ſetzungsprodukt bei der trockenen Deſtillation von Thiobenzaldehyd auftritt, ſondern erſt ſekundär durch Einwirkung von Schwefel auf das gebildete Stilben entſteht, ſtellten ſie Thioneſſal durch Schmelzen von Stilben mit Schwefel dar und gaben eine Ausbeute von 60—70% an. Die von dieſen Verfaſſern feſtgeſtellte hellrote Löſungsfarbe des Thioneſſals in conz. Schwefelſäure konnte mit auf gleiche und andere Weiſe hergeſtelltem Tetraphenylthiophen nicht erhalten werden.

Nach L. Aronſtein und A. van Nierop[9]) entſteht ferner Thioneſſal neben Stilben beim Erhitzen von Toluol mit Schwefel im Einſchlußrohr.

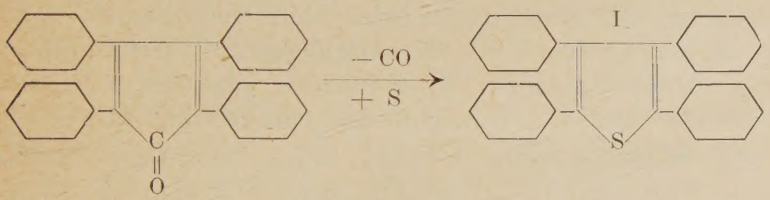
In zwei ausführlicheren Unterſuchungen befaſſen ſich E. Fromm und O. Achert[10]) und E. Fromm und Ph. Schmoldt[11]) mit Thioneſſal, welches ſie durch trockene Deſtillation von Benzoyldiſulfid, Benzoylſulfid und ferner beim Erhitzen von thiolbenzoeſaurem Natrium erhielten. Sie unterſuchten genauer die zahlreichen Nebenprodukte, die bei ihrer Methode entſtanden, brachten aber zur Chemie des Thioneſſals nicht viel Neues bei außer der Feſtſtellung, daß Tetraphenylthiophen in Benzol-Alkohol mit Zink und Salzſäure den Schwefel als Schwefelwaſſerſtoff abſpaltet und dabei zum Teil in Tetraphenylbutan übergeht.

1915 oxydierte O. Hinsberg[12]) das Thioneſſal mit Waſſerſtoffſuperoxyd in Eiseſſig auf dem Waſſerbad zum S-Dioxyd vom Smp. 267°. Dieſe Oxydation erfolgt ſchneller in ſiedendem Eiseſſig, und das aus Pyridin umkriſtalliſierte Produkt erhält man in gelben Nadeln, die einen Smp. von 276° aufweiſen.

H. Staudinger und J. Siegwart[13]) erhielten 1916 Tetraphenylthiophen durch Zerſetzen von Diphenylthiodiazol. Da als Ausgangsprodukt das leicht erreichbare Benzil dient, wäre die Möglichkeit, Thioneſſal auf dieſe Weiſe herzuſtellen, in Erwägung zu ziehen, doch iſt die Überführung von Phenylbenzoyldiazomethan in Diphenylthiodiazol anſcheinend mit großen Verluſten verbunden, ſo daß letzten Endes aus 20 gr Benzil 3,5 gr Tetraphenylthiophen erhalten werden.

Beim Erhitzen von Dibenzyl mit Schwefel, von Benzylalkohol mit Schwefel und ferner von Benzyläther mit Schwefel erhielten L. Szperl und T. Wierusz-Kowalski[14]) im Jahre 1918 Tetraphenylthiophen und zwar bei den beiden letztgenannten Verfuchen als Nebenprodukt. Ausbeuten find aber auch beim erften Verfuch nicht angegeben.

Schließlich gelang es W. Dilthey, W. Schommer, W. Höschen und H. Dierichs[15]) im Jahre 1935 Tetraphenylthiophen durch Schmelzen von Tetraphenylcyklopentadienon mit Schwefel herzuftellen.



Wie fchon ausgeführt, finden fich in der Literatur nur bei wenigen Autoren Angaben über die erhaltenen Ausbeuten an Thioneffal. So erwähnen nur E. Baumann und M. Klett[16]) bei der Darftellung von Thioneffal aus Stilben mit Schwefel eine 60—70%ige Ausbeute. Diefe kann nach Unterfuchungen von E. Fromm und O. Achert[17]) nicht übertroffen werden, da fich als Nebenprodukt Toluol und Tetraphenylbutan bilden. Da nun Stilben kein gerade billiges Ausgangsmaterial ift, dürfte die Darftellung nach W. Dilthey aus Benzil und Dibenzylketon über Tetraphenylcyklopentadienon das praktifchfte Verfahren zur Herftellung größerer Mengen von Tetraphenylthiophen fein, denn die Ausgangsmaterialien find leicht und in guter Ausbeute zu erhalten. Die Ausbeute an Thioneffal aus Tetracyklon beträgt 70—75%.

II. Nitrierung von Tetraphenylthiophen.

Obwohl Tetraphenylthiophen fchon fehr lange bekannt ift, fehlt es doch fozufagen ganz an Derivaten, die man aus ihm erhalten könnte. Zwar haben verfchiedene der genannten Autoren Nitrierungsverfuche angeftellt, haben auch wohl immer ftickftoff-

haltige Produkte erhalten, waren aber meiſtens nicht imſtande, reine Nitrokörper zu gewinnen. Nur M. Fleiſcher[3]) beſchreibt ein Tetranitroderivat. Seine Ausführungen lauten: „Rauchende Salpeterſäure wirkt heftig auf Thioneſſal ein. Das erſte Produkt iſt eine Nitroverbindung $C_{28}H_{16}(NO_2)_4S$, darauf bildet ſich eine ſchwefelfreie Nitroverbindung $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O_3$ und zuletzt Nitrodrazylſäure, $C_7H_5(NO_2)O_2$. Der Schwefel wird vollſtändig als Schwefelſäure abgeſchieden."

Das erhaltene Nitrothioneſſal $C_{28}H_{16}(NO_2)_4S$ iſt als ein hellgelbes, amorphes Pulver beſchrieben, das über 250° ſchmilzt. Über die Stellung der Nitrogruppen wird nichts ausdrückliches geſagt, aber aus dem Umſtand, daß Nitrodrazylſäure (p-Nitrobenzoeſäure) als Oxydationsendprodukt dieſes Prozeſſes angeſehen wird, wäre zu ſchließen, daß ſie p-ſtändig in den Phenylkernen ſtehen.

Bei Wiederholung des Verſuches konnte kein Tetra-, ſondern nur ein Hexanitroprodukt erhalten werden, obwohl die Temperatur im Gegenſatz zu Fleiſchers Verſuchen auf 0° gehalten wurde. Rechnet man die Analyſenwerte Fleiſchers auf einen Hexanitrokörper um, ſo ſtellt man feſt, daß ſeine Ergebniſſe auf einen ſolchen viel beſſer ſtimmen würden:

$C_{28}H_{14}S(NO_2)_6$	4,86% S	}	gef. 4,8% S
$C_{28}H_{16}S(NO_2)_4$	5,6% S	}	

Für ein Hexanitroprodukt ſpricht auch die Feſtſtellung von W. Steinkopf[18]), der beim Behandeln von Flavophen — das er aus Thioneſſal beim Verbacken mit Aluminiumchlorid erhielt — mit rauchender Salpeterſäure einen Hexanitrokörper bekam.

Bei dem Tiefſtand unſerer Kenntniſſe über die Nitrierung des Thioneſſals und der Tatſache, daß eine Reihe namhafter Forſcher ſich mit der Nitrierung des Tetraphenylthiophens befaßt hatten, ſchien eine Inangriffnahme dieſes Problems zunächſt wenig ausſichtsvoll. Allerdings ließ die Durchſicht der Literatur vermuten, daß der Angriff der Salpeterſäure gar nicht ſo ſchwierig erfolgt, weil ja ein Eintritt von 4 oder ſogar 6 Nitrogruppen beobachtet werden konnte.

Da nun zu erwarten war, daß Thioneſſal nicht auf den erſten Schlag gleich 4 bzw. 6 Nitrogruppen annehmen, ſondern daß die Nitrierung ſtufenweiſe erfolgen würde, ging man dazu über, unter ganz milden Bedingungen zu nitrieren.

Die hier ausgeſprochenen Erwartungen gingen in Erfüllung. Es zeigte ſich bald, daß bei der Nitrierung mit erheblich verdünnter Salpeterſäure gearbeitet werden könnte. Als Verdünnungsmittel war der Löslichkeitsverhältniſſe des Tetraphenylthiophens wegen ein organiſches Löſungsmittel, und zwar Eiseſſig angezeigt. Eine Löſung von 10 g konz. Salpeterſäure in 100 ccm Eiseſſig greift zwar das Thioneſſal nicht oder zu langſam an, es erfolgt auch keine Löſung. Beim Erwärmen kommt es zur Auflöſung und Nitrierung. Das beim Erkalten ausfallende gelbe Produkt erweiſt ſich als ein Dinitrotetraphenylthiophen vom Smp. 216°, während ein leichter lösliches Dinitroprodukt vom Smp. 168° durch Fällen mit Waſſer noch aus dem Filtrat erhalten werden konnte. Von dieſen beiden Derivaten des Thioneſſals entſteht das erſtgenannte bei weitem als Hauptprodukkt.

Um ein Mononitrothioneſſal zu erhalten, mußte die Salpeterſäure in der berechneten Menge zur Anwendung kommen, was in Form von Kaliumnitrat mit Schwefelſäure geſchah. Auf dieſe Weiſe gelang es dann, das Mononitrotetraphenylthiophen zu faſſen. Ferner wurde Mononitrothioneſſaldioxyd aus Thioneſſaldioxyd durch Nitrieren bei Gegenwart von conz. Schwefelſäure hergeſtellt. Das Produkt iſt identiſch mit dem Oxydationsprodukt von Mononitrothioneſſal.

Aus dieſen Verſuchen geht hervor, daß Thioneſſal mit großer Leichtigkeit nitriert werden kann.

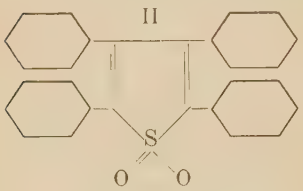
III. Die Stellung der Nitrogruppen.

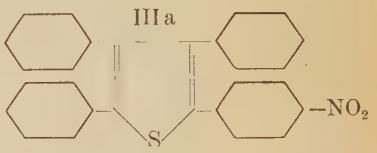
Da von vornherein feſtſtand, daß die Nitrogruppe in einen der Phenylkerne eingetreten war, handelte es ſich um die Beantwortung der beiden Fragen:

1. Welche Stellung im Phenylkern nimmt die Nitrogruppe ein?

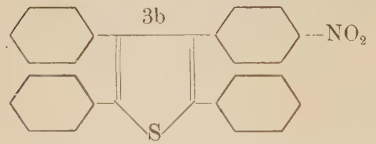
2. In welchen Phenylkern, α- oder β-ſtändigen, iſt ſie eingetreten?

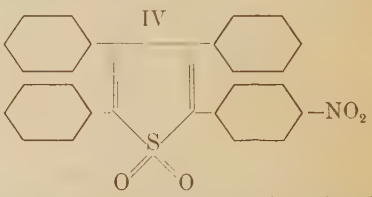
Relativ einfach ließ ſich die erſte Frage beantworten. Oxydationsverſuche mit Mononitrothioneſſal ſowie ſeines Sulfons — die Sulfide ließen ſich mit Perhydrol leicht in die Sulfone überführen, wie ſchon O. Hinsberg [12]) beim Thioneſſal gezeigt hat — hinterließen die Nitrogruppe ſtets als p-Nitrobenzoeſäure, ſo daß die p-Stellung der Nitrogruppe geſichert iſt.





Die zweite Frage, ob die Nitrogruppe in einem der α- oder β-ſtändigen Phenylkerne eintritt, ob alſo Formel IIIa oder b anzu-





nehmen iſt, wäre entſcheidend nur zu beantworten geweſen durch die Auffindung eines für die Stellung charakteriſtiſchen Zwiſchenproduktes der Oxydationsverſuche. Obgleich erfolgverſprechende Anſätze keineswegs fehlen, gelang es leider bisher nicht, ein ſolches aufzufinden.

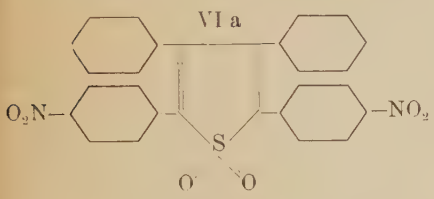
Einen gewiſſen Fingerzeig dürften die Halochromieerſcheinungen dieſer Nitrokörper bieten. Es wurde nämlich beobachtet, daß Nitrothioneſſal-S-dioxyde in Pyridinlöſung mit Natriummethylat lebhafte Farberſcheinungen zeigten, die nur bei gleichzeitigem Vorhandenſein von Sulfon- und Nitrogruppen auftrat. Weder Thioneſſal und Thioneſſaldioxyd, noch Mono- oder Dinitrothioneſſale geben mit Alkali eine nennenswerte Färbung, liegen aber Nitro-Sulfone vor, dann iſt die Halochromie recht erheblich.

Folgende Salzfarben treten in Pyridin mit Natriummethylat auf:

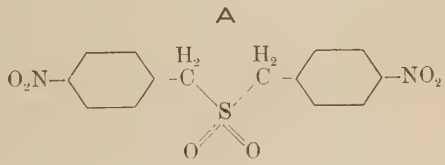
Dinitrothioneſſal-S-dioxyd Smp. 294° veilſtichig rot
Dinitrothioneſſal-S-dioxyd Smp. 194° „ „
Mononitrothioneſſal-S-dioxyd Smp. 250° „ „
Die Farben ſind nur ſchwer zu unterſcheiden.

Die Halochromie des erſtgenannten Stoffes iſt nun ſehr ähnlich der des ſchon von W. R. Waldron und E. Emmet Reid[19]) dargeſtellten pp'-Dinitrodibenzylſulfons, das zu Vergleichszwecken aus pp'-Dinitrodibenzylſulfid durch Oxydation bereitet wurde.

VI a



A

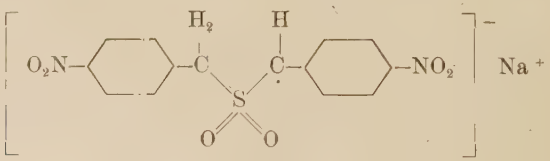


Während das Dinitrodibenzylſulfid keine charakteriſtiſche Farbe mit Alkali zeigt, gibt das Sulfon eine tiefviolette Farbe, die im Ton nur etwas violetter iſt, als die des Dinitrothioneſſal-S-dioxyds vom Smp. 294°. Beide Halochromien ſind gegen wenig Waſſer recht beſtändig, mit mehr Waſſer verſchwindet die Farbe des Dinitrothioneſſal-S-dioxyds zuerſt.

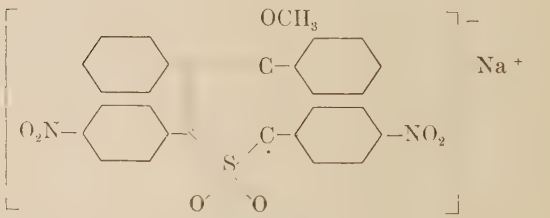
Ordnet man die beiden Nitrogruppen im Dinitrothioneſſal-S-dioxyd ſo an, wie in Formel VIa, ſo hätte man eine der Formel A des Dinitrodibenzylſulfons weſensgleiche Stellung aller wichtigen Gruppen, und man könte die Formel VIa als wahrſcheinlich für dieſen Dinitrokörper anſehen.

Die Darſtellung und Unterſuchung des Mononitrothioneſſal-S-dioxyds vom Smp. 250° hat nun aber gezeigt, daß auch dieſes mit Alkali in Pyridinlöſung eine veilſtichig rote Löſung gibt, die von der des Dinitrothioneſſal-S-dioxyds (Smp. 294°) in der Farbe kaum zu unterſcheiden iſt. Zur Erzeugung der roten Farbe genügt daher eine Nitrogruppe zuſammen mit der SO_2-Gruppe.

Um diese Halochromieerscheinungen für die Stellung der Nitrogruppen ausnutzen zu können, mußte die Frage nach dem Zustandekommen der Farbe erörtert werden. Daß die Farbe einer Salzbildung folgt, dürfte kaum zweifelhaft sein. Ebenso, daß bei den beiden Stoffen die Salzbildung verschiedener Art sein kann. Genaue Untersuchungen liegen auf diesem Gebiet nicht vor, sie sind auch schwierig, da solche Alkalisalze zu unbeständig sind und unerläßliche Reinigungs- oder Kristallisationsversuche meist nicht ertragen.[20]) Es ist dabei nur als wahrscheinliche Annahme zu bewerten, daß das Natriumsalz des Körpers A durch Ersatz entsteht (Formel A'), während das Farbsalz des Dinitrothionessal-S-dioxyds



A'
veil



IV'
veilstichig rot

(Formel IV) nur durch Anlagerung entstanden gedacht werden kann (Formel IV'). Vergleicht man jedoch die beiden Formeln IV' und A', so erkennt man in beiden sehr ähnlich gebaute Carbeniate, die sehr wohl gleiche Grundfarbe haben könnten, während die geringe hypsochrome Verschiebung von IV' nach A' auf dem Ringschluß beruhen könnte. Selbstredend ist die Farberscheinung kein Beweis für die p-Stellung im α-ständigen Phenylkern, da vermutlich o- oder m-ständige NO_2-Gruppen, wie bei den Nitrophenolen

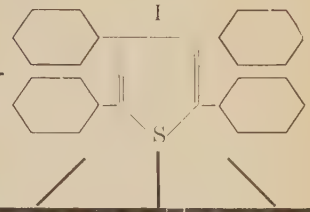
Für diese geben vielleicht die Schmelzpunkte der Nitrokörper eine Handhabe. Es zeigt sich nämlich, daß Tetraphenylthiophenderivate ebenso wie andere hochphenylierte Körper — wie ein Blick auf die Tabelle zeigt (S. 16a) — größere Schmelzpunktschwankungen aufweisen, je nachdem ob symmetrischer oder asymmetrischer Bau vorliegt. Während sonst im allgemeinen der Eintritt einer Nitrogruppe in die p-Stellung mit einer Schmelzpunktserhöhung einhergeht, schmilzt Mononitrothionessal bei 179°, also 5° niedriger als Thionessal vom Smp. 184°. Ebenso ist das Verhältnis der Schmelzpunkte bei den Sulfonen. Thionessal-S-dioxyd schmilzt bei 276°, während Mononitrothionessal-S-dioxyd bei 250° schmilzt. Die durch eine Nitrogruppe herbeigeführte Asymmetrie bewirkt also ein Herabgehen des Schmelzpunktes.

Bei den beiden Dinitroderivaten (Smp. 216° und 168°) geht gegenüber dem Smp. der Mononitroverbindung (179°) der Smp. in einem Fall hinauf (216°), im anderen Fall hinunter (168°). Ebenso liegen die Schmelzpunkte der Nitrosulfone: Mononitrothionessal-S-dioxyd schmilzt bei 250°, Dinitrothionessal-S-dioxyd bei 294° und 194°. In dem einen Fall würde somit die Symmetrie, in dem anderen die Asymmetrie zunehmen. Man würde also dem Dinitrothionessal vom Smp. 216° die symmetrische Formel Va zusprechen, während für das Dinitrothionessal vom Smp. 168° die beiden unsymmetrischen Formeln Vb und Vc zur Wahl stehen. Da es nun gelang, bei einem oxydativen Abbau von Dinitrotetraphenylthiophen (Smp. 168°) mit Chromsäure, wenn auch nur in sehr geringer Menge, Benzil zu erhalten, käme für dieses Dinitroprodukt nur die Formel Vb in Frage, da aus Vc nur ein Nitrobenzil zu erwarten gewesen wäre.

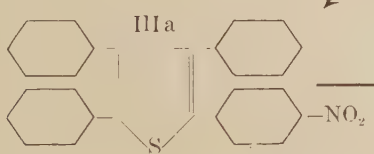
Es ist klar, daß die hier versuchte Ableitung der Konstitution der Nitrothionessale nicht als endgültig anzusehen ist. Sie muß vielmehr durch weitere Versuche gestützt werden und dient vorläufig als Arbeitshypothese. Deshalb sollen von ihr ausgehend noch keine Schlüsse für die Stellung der Nitrogruppen im Tetranitrothionessal — das durch Nitrieren des Dinitroproduktes vom Smp. 216° erhalten wurde — gezogen werden. Denn, obwohl die An-

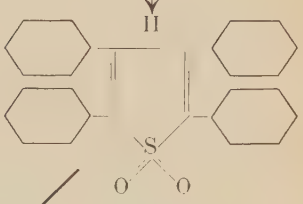
Farbe:	In Pyridin + Methylat:	Smp.	Farbe:	In Pyridin + Methylat:	Smp
gelb	braun	284°	farblos	farblos	184°

Hexanitrothionessal

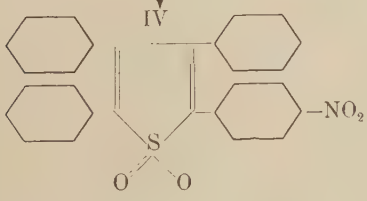


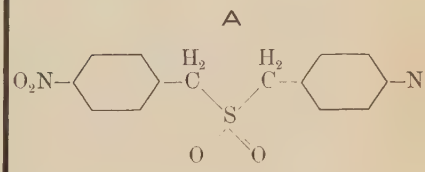
Farbe:	—	Smp.	Farbe	In Pyridin + Methylat:	Smp
gelb		179°	gelb	gelb-bräunlich	276°





Farbe:	In Pyridin + Methylat:	Smp.	Farbe:	In Pyridin + Methylat:	Smp
o.-gelb	veilrot	250°	farblos	violett	260°





nahme nahe liegt, daß im Tetranitroprodukt (Smp. 302°) alle vier Nitrogruppen in p-Stellungen der Benzolkerne ſtehen, zeigt die Möglichkeit der Darſtellung eines Hexanitrothioneſſals, daß außer den vier p-Stellungen auch noch andere für die Subſtitution in Frage kommen, über die bisher allerdings noch nichts ausgeſagt werden kann, da die nähere Unterſuchung, die beabſichtigt iſt, noch ausſteht.

V. Konſtitutionsbeweiſende Kondenſationsverſuche.

Einen eindeutigen Beweis für die Stellung der Nitrogruppen im Dinitrothioneſſal bzw. ſeinem Sulfon hätte die Syntheſe eines ſolchen Körpers aus nitrierten Teilprodukten geliefert. Von der Überlegung ausgehend, daß im p-Nitrotoluol die Waſſerſtoffatome der CH_3-Gruppe durch die p-ſtändige Nitrogruppe bedeutend reaktionsfähiger werden als ſie im Toluol ſind, hätten z. B. im pp'-Dinitrodibenzylſulfid die Nitrogruppen eine auflockernde Wirkung auf die Waſſerſtoffatome der CH_3-Gruppe ausüben können. Dieſer Wirkung wäre allerdings diejenige des Schwefels, der ja poſitivierend wirkt, entgegengerichtet. Wenn man jedoch ſtatt des Sulfids das entſprechende Sulfon nähme, ſo wäre von dieſer Verbindung zu erwarten geweſen, daß ſie auf Grund der acidifierenden Wirkung ihrer ſämtlichen Subſtituenten reaktionsfähige Waſſerſtoffatome in der Methylengruppe aufweiſen würde. Bei Verbindungen vom Typus $R\text{-}SO_2\text{-}CH_2\text{-}SO_2\text{-}R$ gelang es R. L. Shriner, H. C. Stuck und W. J. Jorison[20]) C-Alkyl-Derivate herzuſtellen, F. Arndt und C. Martius[20]) erhielten aus Trimethylentriſulfon mit Diazomethan ein Hexaalkyl-Derivat, aber O. Hinsberg[21]) und J. Tröger und E. Nolte[22]) ſtellten bei Körpern der Klaſſe $X\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5$ feſt, daß ſie nicht mit Aldehyden zu reagieren vermögen.

Die Verſuche pp'-Dinitrodibenzylſulfon mit Benzil unter den verſchiedenſten Bedingungen zu kondenſieren, verliefen ebenfalls ſämtlich negativ, ebenſo gelang es nicht, mit p-Bromderivaten zu kondenſieren.

VI. Aminoderivate des Tetraphenylthiophens.

Die Nitrokörper ließen ſich mit Zinnchlorür und Salzſäure in Eiseſſig leicht in die entſprechenden Aminoderivate überführen. In Löſung ſind dieſe an ſich farbloſen Amine zwar oxydationsempfindlich, aber im feſten Zuſtand ſind ſie durchaus beſtändig.

Das α-4-Aminothioneſſal bildet farbloſe Nädelchen und ſchmilzt bei 205°. Das Hydrochlorid dieſer Verbindung iſt in Eiseſſig gut diazotierbar, und aus der orangeroten Löſung kann man mit Überchlorſäure ein haltbares, goldbraunes Diazoniumſalz erhalten. Die Löſungsfarbe des Amins ſowie ſeiner Derivate (Azomethin, Acetylderivat) in conz. Schwefelſäure iſt orange-gelb. Die alkoholiſche Löſung dieſer Stoffe fluoresziert ſchwach blau.

Das Reduktionsprodukt von αα'-44'Dinitrothioneſſal kriſtalliſiert ebenfalls in farbloſen Nadeln, die bei 273° ſchmelzen. Es löſt ſich in conz. Schwefelſäure mit orangeroter Farbe, die beim Verdünnen mit Waſſer nach blau umſchlägt und läßt ſich ſowohl in Schwefelſäure als auch in Eiseſſig mit Natriumnitrit diazotieren. Die Diazoniumſalzlöſung iſt orangefarbig. Sie gibt mit Pikrinſäure wohl eine gelbe Fällung, die ſich aber beim Filtrieren zerſetzt. Mit β-Naphtol erhält man in alkaliſcher Löſung ein rotes Kupplungsprodukt, das ſich in conz. Schwefelſäure mit dunkelblauer Farbe löſt. Bei allen Verſuchen, Benzoylierung, Acetylierung etc. reagierten immer beide Aminogruppen und es gelang nicht, mit milderen Reduktionsmitteln nur eine Nitrogruppe zu reduzieren.

Vom αβ-44'-Dinitrotetraphenylthiophen wurde ebenfalls ein Diaminoderivat hergeſtellt vom Smp. 220°. Da das Ausgangsprodukt nur in geringer Menge als Nebenprodukt bei der Nitrierung von Thioneſſal auftritt, wurden von den vorhandenen Mengen des Amins keine Derivate hergeſtellt. Das Produkt löſt ſich ebenfalls in conz. Schwefelſäure mit oranger Farbe und iſt in organiſchen Löſungsmitteln weniger oxydationsempfindlich als das andere Diamin.

VII. Zuſammenfaſſung.

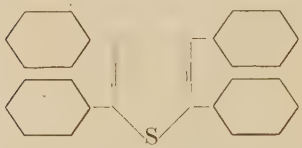
I. Durch Nitrieren von Tetraphenylthiophen konnten erſtmalig ein Mononitroderivat und zwei Dinitroderivate hergeſtellt werden. Im Mononitrokörper befindet ſich die Nitrogruppe p-ſtändig im α-Phenylkern, bei den beiden Dinitrokörpern nimmt eine Nitrogruppe die gleiche Stellung ein, die zweite ſteht bei dem hochſchmelzenden Produkt p-ſtändig im α'-Kern, beim tiefſchmelzenden im β-Kern. Es wurden ferner Tetranitro- und Hexanitrotetraphenylthiophen dargeſtellt.

II. Die Sulfone der genannten Verbindungen gaben intenſiv gefärbte Alkaliſalze in organiſchen Löſungsmitteln.

III. Die Nitrokörper wurden zu den entſprechenden Aminen reduziert und von dieſen weitere Derivate hergeſtellt.

EXPERIMENTELLER TEIL.

I. Tetraphenylthiophen. [15])



1 Mol Tetraphenylcyklopentadienon wird mit 3 — 4 Mol Schwefel im Mörfer verrieben und in einem enghalfigen Kolben unter Aufleiten von Kohlenfäure verfchmolzen. Bei 270° tritt unter Kohlenoxydentwicklung Reaktion ein. Die Temperatur wird auf 340—350° geftеigert, da der Prozeß fonft zu langfam verläuft und ein großer Teil des fchon gebildeten Thioneffals mit Schwefel abfublimiert. Die Farbe der Schmelze muß am Ende des Prozeffes dunkelbraun fein, da Refte von unverändertem roten Keton fich durch Umkriftallifieren fchlecht entfernen laffen. Die erkaltete Schmelze wird mit heißem Benzol ausgezogen und das erhaltene Thioneffal auf dem Filter mit kaltem Benzol gewafchen und umkriftallifiert. Die farblofen Nadeln fchmelzen bei 184°. Die Ausbeuten betrugen bei Anfätzen von:

50 g Keton mit 15 g Schwefel 37 g Thioneffal bis 340° Temp.
50 g Keton mit 10 g Schwefel 33 g Thioneffal bis 310° Temp.
65 g Keton mit 12 g Schwefel 47 g Thioneffal bis 320° Temp.

II. Nitrierungsprodukte von Tetraphenylthiophen.

1. α-4-Nitrotetraphenylthiophen.

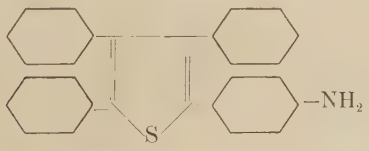
4 g Tetraphenylthiophen werden mit 1,5 g Kaliumnitrat fein zerrieben, in 80 ccm Eiseffig aufgefchlemmt und auf ein fiedendes

Waſſerbad gebracht. Unter Umſchütteln gibt man tropfenweiſe etwas mehr als die berechnete Menge conz. Schwefelſäure hinzu. (Bei obigem Anſatz etwa 8—10 Tropfen.) Die Subſtanz geht unter Gelbfärbung in Löſung. Nach einer Stunde iſt die Nitrierung beendet und und beim Erkalten des Löſungsmittels ſcheiden ſich gelbe Kriſtalle ab. Nach 2—3maligem Umkriſtalliſieren bleibt der Smp. bei 179°. Eventuell unverändertes Thioneſſal iſt durch Umkriſtalliſieren nicht gut zu entfernen, und es empfiehlt ſich in ſolchem Fall die Nitrierung zu wiederholen. Die Ausbeute beträgt etwa 60% der Theorie. Mononitrothioneſſal iſt löslich in Pyridin, Benzol, Aceton, Eiseſſig und Eſſigſäureanhydrid. Schwerer in Alkohol und unlöslich in Äther.

24,75 mg Subſt. 70,40 mg CO_2, 10,01 mg H_2O
5,364 mg Subſt. 0,152 ccm, 760 mm, 18° [23])
$C_{28}H_{19}O_2NS$

Ber. C 77,59% H 4,38% N 3,24%
Gef. C 77,22% H 4,52% N 3,32%

2. α-4-Aminotetraphenylthiophen.



11 g Zinnchlorür werden in 50 ccm Eiseſſig gegeben und bis zur vollſtändigen Löſung des Salzes Chlorwaſſerſtoffgas eingeleitet. In dieſe Löſung wird dann unter Turbinieren in der Siedehitze eine Aufſchlemmung von 4,2 g fein zerriebenem Mononitroprodukt in 40 ccm Eiseſſig in mehreren Portionen zugegeben. Die reduzierte Löſung iſt faſt farblos. Beim Erkalten fällt das Zinnſalz des Amins vollſtändig aus. Es wird filtriert, in einer Porzellanſchale auf dem Waſſerbad bis zur alkaliſchen Reaktion mit Alkali übergoſſen und unter Aufleiten von Kohlendioxyd zur Trockne eingedampft. Die pulveriſierte Subſtanz wird mit Benzol ausgezogen und das Amin durch Verdampfen des Löſungsmittels oder durch Fällen als Hydrochlorid gewonnen. Monoaminothioneſſal bildet farbloſe Nadeln

vom Smp. 204°. Es ift leicht löslich in Benzol, Pyridin, Eiseffig und Aceton. Die alkoholifche Löfung fluoresziert blau. In conz. Schwefelfäure orangefarbige Halochromie.

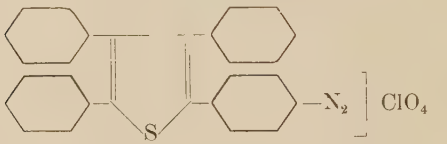
19,83 mg Subft. 0,625 ccm 756,5 mm 23° [24])

$C_{28}H_{21}NS$

Ber. 3,47% N

Gef. 3,62% N.

3. α-4-Tetraphenylthiophendiazoniumperchlorat.



Monoaminotetraphenylthiophen oder das falzfaure Salz löft fich leicht unter Zufatz von einigen Tropfen conz. Salzfäure in verdünntem Eiseffig. Verfetzt man eine folche Löfung mit einer wäffrigen Löfung der berechneten Menge Natriumnitrit, fo erhält man eine orangefarbige Diazoniumfalzlöfung. In alkalifcher Löfung fallen rote Kupplungsprodukte mit β-Naphtol, Naphtol A.S. etc. aus. Gibt man zu der Diazoniumfalzlöfung einige Tropfen Überchlorfäure, fo kriftallifieren nach einigen Stunden fchöne, goldgelbe Blättchen aus. Diefe werden nach dem Filtrieren mit Äther gewafchen und im Vakuumexfikkator getrocknet. Das Diazoniumperchlorat brennt auf dem Spatel ruhig ab.

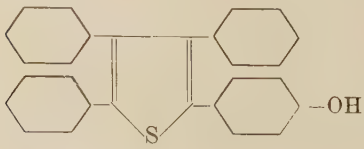
2,304 mg Subft. 0,11 ccm 750 mm 18°

$C_{28}H_{19}N_2SClO_4$

Ber. N 5,45%

Gef. N 5,53%

4. α-4-Oxytetraphenylthiophen.



Erwärmt man die Diazoniumſalzlöſung von α-4-Aminotetraphenylthiophen ſolange auf dem Waſſerbad, bis die Löſung nicht mehr mit β-Naphtol reagiert, ſo erhält man ein bräunlich-gelbes, amorphes Produkt. Durch Umfällen aus wäſſrig-alkoholiſchem Alkali mit Säure läßt ſich das Produkt reinigen. Aus verdünntem Alkohol fallen ſchließlich ſchwach bräunliche Nadeln vom Smp. 181° aus. Die Subſtanz zeigt eine blau-grüne Liebermannſche Reaktion. (Thioneſſal eine olivgrüne.) Sie bildet in alkaliſcher Löſung ein gelbes Natriumſalz.

4,871 mg Subſt. 14,510 mg CO_2 2,200 mg H_2O [25])

$C_{28}H_{20}OS$

Ber. C 81,16% H 4,83%
Gef. C 81,24% H 5,05%

5. α-4-Acetylaminotetraphenylthiophen.

Monoaminothioneſſal wird in der Kälte in reinem Pyridin gelöſt (Löſungsfarbe iſt gelblich mit ſchwach blauer Fluoreszenz), und mit der berechneten Menge Acetylchlorid verſetzt. Nach mehrmaligem Umſchütteln und ½ſtündigem Stehenlaſſen bei Zimmertemperatur wird mit verdünnnter Schwefelſäure zerſetzt. Das ausgefallene Acetylprodukt wird filtriert, mit Waſſer gewaſchen, getrocknet und aus Toluol umkriſtalliſiert. Das Produkt bildet farbloſe Kriſtalle vom Smp. 258°. Die Löſung in conz. Schwefelſäure iſt intenſiv orangefarbig.

6,426 mg Subſt. 0,193 ccm 756 mm 24°

$C_{30}H_{23}ONS$

Ber. N 3,14%
Gef. N 3,42%

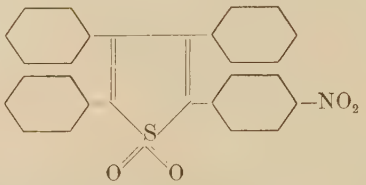
6. α-4-Aniſalaminotetraphenylthiophen.

In die heiße, blau fluoreszierende, alkoholiſche Löſung des Aminotetraphenylthiophens wird etwas mehr als die berechnete Menge Aniſaldehyd gegeben. Die gelbe Löſung wird noch eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt, dann eingeengt und erkalten gelaſſen. Das Azomethin kriſtalliſiert in ſchwach gelben Nadeln aus. Nach

ſorgfältigem Waſchen mit verdünntem Alkohol und Äther blieb der Smp. bei 201°.

7,906 mg Subſt. 0,193 ccm 757 mm 20°
$C_{36}H_{27}ONS$
Ber. N 2,68%
Gef. N 2,83%

7. α-4-Nitrotetraphenylthiophen-S-dioxyd.



2 g Mononitrothioneſſal werden fein zerrieben in 40 ccm Sulfoeſſigſäure ſuspendiert und auf heißem Waſſerbad mit einer Miſchung von 10 ccm Eiſeſſig, 5 ccm Anhydrid und 10 ccm Perhydrol verſetzt. Die Löſung wird turbiniert und iſt nach erfolgter Oxydation orangegelb. Es wird mit Waſſer gefällt, filtriert und aus Eiſeſſig umkriſtalliſiert. Man erhält dicke, goldgelbe Nadeln, die zur Schmelzpunktbeſtimmung pulveriſiert und nochmals getrocknet werden müſſen. Smp. 250°.

In Pyridin zeigt die Subſtanz mit Natriummethylat eine intenſiv veil-rote Halochromie. Die Oxydation läßt ſich auch in Eiſeſſig mit Perhydrol auf dem Waſſerbad durchführen, dauert aber bedeutend länger und verläuft unvollſtändig.

27,52 mg Subſt. 72,99 mg CO_2 10,18 mg H_2O
$C_{28}H_{19}O_4NS$
Ber. C 72,24% H 4,1%
Gef. C 72,33% H 4,14%

8. Oxydation von α-4-Acetylaminotetraphenylthiophen.

Es ſollte verſucht werden, das Sulfon dieſer Verbindung zu erhalten.

1,5 g Acetylprodukt wurden deshalb nach der oben angegebenen Methode in Sulfoeſſigſäure mit Waſſerſtofffuperoxyd oxydiert. Die Löſung wurde intenſiv gelb. Mit Waſſer wurde ein gelbes Produkt gefällt das nach oftmaligem Umkriſtalliſieren aus Aceton und Eiseſſig den Smp. 245° zeigte und mit Mononitroſulfon vom Smp. 249—250° keine Schmelzpunktsdepreſſion gab. Die Ausbeute war nur gering, da der größte Teil der Subſtanz verharzte.

9. Ozonabbau von Mononitrothioneſſal-S-dioxyd.

In eine Löſung von 5 g Mononitrothioneſſal-S-dioxyd in 40 ccm Aceton wurde in der Siedehitze 3 Stunden lang Ozon eingeleitet. Auf Zuſatz von Waſſer ſchied ſich ein dunkles Öl aus der braunen Löſung aus. Beim Erhitzen und Abdampfen des überſchüſſigen Acetons auf dem Waſſerbad fielen daraus farbloſe Nadeln aus, die vom Harz getrennt wurden und nach dem Trocknen 1,2 g Säure ergaben. Beim Trocknen über 100° ſublimierten hieraus lange blättrige Nadeln vom Smp. 121°, deren Miſchſchmelzpunkt mit Benzoeſäure keine Depreſſionen zeigte. Aus dem oben erhaltenen Harz wurden noch 0,5 g unverändertes Ausgangsprodukt zurückerhalten. Weitere Stoffe konnten nicht daraus iſoliert werden.

Die von Benzoeſäure befreite Nitrobenzoeſäure hatte einen Smp. von 228°. Mit p-Nitrobenzoeſäure vom Smp. 238° war der Miſchſchmelzpunkt bei 234°.

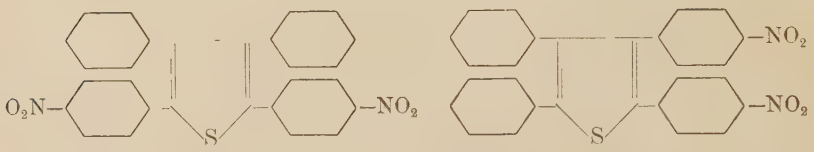
Der Ozonabbau von Mononitrothioneſſal-S-dioxyd wurde mit 2 g in 20 ccm Eiseſſig und 5 ccm Eſſigſäureanhydrid wiederholt. Es wurde im ganzen 5 Stunden lang in der Siedehitze Ozon eingeleitet. Nach dem Verdünnen mit Waſſer wurde alkaliſch gemacht, wobei ein ſtarker Geruch nach Benzaldehyd auftrat und dann filtriert. Als Rückſtand blieb 1,5 g gelbes Harz. Das Filtrat wurde angeſäuert und fünfmal ausgeäthert. Nach Verdampfen des Äthers wurden 0,5 g Säure erhalten vom Smp. 170°. Nach dem Umkriſtalliſieren aus Ligroin ſtieg der Smp. auf 210° und ſpäter auf 225°. Der Miſchſchmelzpunkt mit p-Nitrobenzoeſäure war bei 234°.

Das gelbe Harz wurde aus Eiseſſig mehrmals umkriſtalliſiert

und hatte ſchließlich den Smp. 222°. Die gelben Kriſtalle gaben eine tieferfarbige Halochromie mit Methylat und Pyridin als das Ausgangsmaterial.

4,701 mg Subſt. 0,117 ccm 750 mm 18°
Gef. 2,88% N.

1. αα'-44'-Dinitrothioneſſal und αβ-44'-Dinitrothioneſſal.



In eine Suspenſion von 5 g Tetraphenylthiophen in 100 ccm Eiſeſſig wird unter Erwärmen auf dem ſiedenden Waſſerbad aus einem Tropftrichter innerhalb einer Stunde eine Miſchung von 10 g conz. Salpeterſäure und 10 ccm Eiſeſſig eingetropft. Die Subſtanz geht vollſtändig in Löſung. Aus der intenſiv gelben Löſung ſcheiden ſich nach weiterem Erwärmen auf dem Waſſerbad lange Nadeln ab, die nach dem Erkalten filtriert und mit Eiſeſſig gewaſchen werden. Nach dem Umkriſtalliſieren aus Eiſeſſig iſt der Smp. 216°.

Die Subſtanz iſt löslich in Benzol, Toluol, Pyridin, Eiſeſſig, Eſſigſäureanhydrid, Aceton und Dioxan. Wenig in Alkohol und unlöslich in Äther.

Die Ausbeute beträgt 60—65% der Theorie und variiert mit der Reinheit des Ausgangsmaterials.

28,05 mg Subſt. 72,11 mg CO_2 9,61 mg H_2O [26])
6,561 mg Subſt. 0,338 ccm 758,5 mm 23°
$C_{28}H_{18}O_4N_2S$
Ber. C 70,29% H 3,77% N 5,85%
Gef. C 70,10% H 3,83% N 5,93%

Aus der Mutterlauge wird nach dem Einengen und Verſetzen mit Waſſer noch eine Kriſtallfraktion erhalten die zwiſchen 158—167° ſchmilzt. Nach oftmaligem Umkriſtalliſieren aus

Eiseſſig bleibt der Smp. konſtant bei 168°. Es ſind derbe, gelbe Kriſtalle, die unter dem Mikroſkop undurchſichtig erſcheinen. Die Analyſe beweiſt, daß es ſich hier auch um ein Dinitroprodukt handelt.

Der Körper iſt etwas leichter löslich als der höher ſchmelzende. In der Kälte löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenſtoff und Dioxan. Gut löslich in Benzol, Pyridin und Aceton. Wenig in Alkohol und unlöslich in Äther.

Die Ausbeuten an niedrig ſchmelzendem Rohprodukt betragen 13—16% der Theorie.

4,295 mg Subſt. 11,03 mg CO_2 1,473 mg H_2O [27]).

8,937 mg Subſt. 0,476 ccm 759 mm 23° [23])

$C_{28}H_{18}O_4N_2S$

Ber. C 70,29% H 3,77% N 5,85%

Gef. C 70,04% H 3,84% N 6,12%

2. αα'-44'-Diaminotetraphenylthiophen.

15 g Zinnchlorür werden in 50 ccm Eiseſſig ſuspendiert und durch Einleiten von Chlorwaſſerſtoffgas gelöſt. In die heiße Löſung gibt man in kleinen Anteilen eine Löſung von 4,5 g Dinitroprodukt in 80 ccm Eiseſſig. Die Löſung wird zweckmäßig turbiniert. Das ſich bildende Zinndoppelſalz fällt zum Teil als farbloſes Salz aus, die Löſung bleibt aber gelbſtichig. Nach dem Erkalten wird mit wenig Waſſer ausgefällt, filtriert, mit Alkali übergoſſen und auf dem Waſſerbad unter Aufleiten von Kohlendioxyd zur Trockne eingedampft. Die erhaltene, durch ausgeſchiedenes Zinn bisweilen graue Maſſe wird pulveriſiert und mit Toluol ausgezogen. Das Diamin bildet farbloſe Nadeln vom Smp. 273°.

Verarbeitet man die reduzierte Löfung nicht fchnell hintereinander, fo erhält man gelb-bräunliche Kriftalle vom Smp. 265 bis 267°.

Da das Amin in Löfungsmitteln oxydationsempfindlich ift, läßt es fich durch Umkriftallifieren nicht reinigen. Die Ausbeute beträgt 50—55% der Theorie. Der Körper ift gut löslich in Pyridin, Eisefftig und Aceton. Schwerer in Alkohol. In conz. Schwefelfäure löft er fich mit orange-roter Farbe.

3,588 mg Subft. 10,642 mg CO_2 1,652 mg H_2O [27])
80,54 mg Subft. 6,33 ccm 761,5 mm 23° [28])
$C_{28}H_{22}N_2S$

Ber. C 80,38% H 5,25% N 6,7%
Gef. C 80,89% H 5,15% N 6,5%

3. αα'-44'-Diacetyldiaminotetraphenylthiophen.

Diaminotetraphenylthiophen wird in Effigfäureanhydrid gelöft und nach Zugabe von waffcrfreiem Natriumacetat zum Sieden erhitzt. Nach dem Zerfetzen mit Waffer erhält man bräunliche Kriftalle, die erft nach mehrmaligem Umkriftallifieren aus Effigfäureanhydrid faft farblos werden. Die Nadeln haben einen Smp. von 324,5°.

Man acetyliert beffer in Pyridin mit Acetylchlorid, da beim Erhitzen in Effigfäureanhydrid teilweife Oxydation des Amins eintritt.

3,415 mg Subft. 9,515 mg CO_2 1,575 mg H_2O [27])
$C_{32}H_{26}O_2N_2S$

Ber. C 76,49% H 5,16%
Gef. C 76,05% H 5,18%

4. αα'-44'-Dibenzoyldiaminotetraphenylthiophen.

Eine Löfung von 0,4 g Diamin in 20 ccm Pyridin wird tropfenweife mit der berechneten Menge (0,3 g) Benzoylchlorid verfetzt. Unter häufigem Umfchütteln läßt man eine halbe Stunde ftehen, verfetzt mit verdünnter Schwefelfäure und filtriert den erhaltenen

Niederſchlag ab. Nach dem Trocknen wird mehrmals aus Chlorbenzol umkriſtalliſiert. Das dibenzoylierte Diamin kriſtalliſiert in langen, ſeidenglänzenden farbloſen Nadeln vom Smp. 320°.

4,901 mg Subſt. 14,46 mg CO_2 2,12 mg H_2O [25])
7,595 mg Subſt. 0,289 ccm 745 mm 17° [23])
$C_{42}H_{30}O_2N_2S$

Ber. C 80,51% H 4,80% N 4,47%
Gef. C 80,47% H 4,84% N 4,39%

5. αα'-44'-Dianiſaldiaminotetraphenylthiophen.

0,2 g Diamin werden in 250 ccm Alkohol gelöſt, von eventuell nicht gelöſten Beſtandteilen filtriert und mit einem geringen Überſchuß von Aniſaldehyd verſetzt. Zur beſſeren Kondenſation fügt man einige Tropfen Pyridin hinzu. Die Farbe der Löſung wird gelb. Man läßt eine halbe Stunde ſieden und erhält beim Erkalten des Löſungsmittels gelbe Nadeln, die filtriert und ſorgfältig mit verdünntem Alkohol und Äther gewaſchen werden. Smp. 243°. Ausbeute 0,18 g. Die Subſtanz iſt löslich in Benzol, Toluol und Alkohol.

54,24 mg Subſt. 2,205 ccm 745 mm 18° [29])
$C_{44}H_{34}O_2N_2S$

Ber. N 4,3%
Gef. N 4,6%

6. Kupplungsprodukt von β-Naphtol mit αα'-44'-Diazoniumchlorid des Tetraphenylthiophens.

0,4 g Diaminothioneſſal werden in 40 ccm Eiſeſſig gelöſt, mit einigen Tropfen conz. Salzſäure verſetzt und eine Löſung von 0,14 g Natriumnitrit in 5 ccm Waſſer bei Zimmertemperatur hinzugefügt. Man erhält eine orangefarbige Diazoniumſalzlöſung, aus der man mit Pikrinſäure zwar ein Diazoniumpikrat fällen kann, das aber beim Filtrieren an der Luft zerſetzt wird.

Trägt man die Diazoniumſalzlöſung in eine alkaliſche Löſung von β-Naphtol ein, ſo erhält man eine dunkelrote Farbſalzlöſung.

Nach dem Anfäuern fällt der freie Farbſtoff aus. Er wird aus Benzol unter Zuſatz von Alkohol in ſchönen, metalliſch glänzenden, dunkelroten Nadeln erhalten, die einen Smp. von 267° haben. Der Farbſtoff iſt wenig löslich in Alkohol und Aceton, gut in Benzol und Toluol. Mit conz. Schwefelſäure wird er dunkelblau.

4,961 mg Subſt. 13,56 mg CO_2 1,77 mg H_2O [25])
3,204 mg Subſt. 0,214 ccm 759 mm 18,5° [23])
$C_{48}H_{32}O_2N_4S$

Ber. C 79,1 % H 4,3 % N 7,7 %
Gef. C 78,84% H 4,22% N 7,81%

7. Reduktionsverſuch von αα'-Dinitrothioneſſal in Pyridin mit Ammoniumſulfid.

Der Verſuch ſollte dazu dienen, nur eine von beiden Nitrogruppen zu reduzieren.

2 g Dinitroprodukt wurden in 12 ccm Pyridin gelöſt und die Löſung mit etwas Methylalkohol verdünnt. Nach Zugabe von 1 ccm conz. Ammoniak wurde eine halbe Stunde Schwefelwaſſerſtoff eingeleitet, danach eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht, wieder eine halbe Stunde Schwefelwaſſerſtoff eingeleitet, gekocht uſw., im ganzen 3 mal Schwefelwaſſerſtoff eingeleitet. Mit Waſſer fielen gelbe und rote Kriſtalle aus, die ſchlecht voneinander getrennt werden konnten. Der gelbe Anteil war diazotierbar und gab nach der Kondenſation mit Anisaldehyd ein Azomethin vom Smp. 240°. Die Kriſtalle waren gelb-braun, gaben aber mit dem Azomethin vom Smp. 243° keine Schmelzpunktsdepreſſion. Die rote Subſtanz ließ ſich nicht diazotieren. Aus Aceton wurden rote Nadeln erhalten, die bei 245° ſchmolzen. Die vorhandene Menge war noch keineswegs rein und reichte für Analyſen nicht aus.

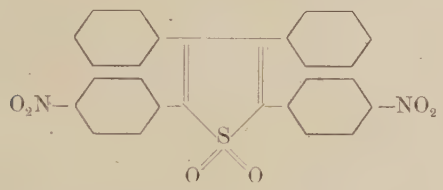
Die Reduktion mit Schwefelwaſſerſtoff führte nach dieſer Methode in der Hauptſache zu dem ſchon erhaltenen Diaminothioneſſal.

Reduktion mit Zink in Eiſeſſig.

1,5 g Zinkſtaub wurde in eine Suspenſion von 3 g Dinitroprodukt in 100 ccm Eiſeſſig eingetragen und bei Zimmertempe-

ratur 3 Stunden lang turbiniert. Die Löſung wurde orangefarbig. Nach dem Filtrieren wurde mit Alkali zur Trockne eingedampft und der pulveriſierte Rückſtand mit Benzol ausgezogen. Mit Methylalkohol wurde daraus ein orangefarbiges amorphes Produkt gefällt, das aus keinem Löſungsmittel zur Kriſtalliſation gebracht werden konnte. Die Subſtanz war nicht diazotierbar. Molekulargewichtsbeſtimmungen nach Raſt gaben außerordentlich ſchwankende Werte. Der Smp. war zwiſchen 180—220°. Mit conz. Schwefelſäure dunkelbraun in der Kälte, violett-rot in der Wärme.

8. αα'-44'-Dinitrotetraphenylthiophen-S-dioxyd.



Dieſer Verſuch ſollte eigentlich zu einem Abbauprodukt des Dinitrothioneſſals führen. Es zeigt ſich aber, daß die Oxydation in Sulfoeſſigſäure mit Waſſerſtoffſuperoxyd genau wie in Eiseſſig mit dem genannten Oxydationsmittel bei dem Sulfon ſtehen bleibt.

2 g Dinitroprodukt werden in 13 ccm Sulfoeſſigſäure (dargeſtellt durch vorſichtiges Zuſammengeben von 330 ccm Anhydrid mit 100 ccm conz. Schwefelſäure und dreiſtündigem Erwärmen auf dem Waſſerbad bei 80°. Die Löſung iſt dunkelrot) aufgeſchlemmt und langſam mit einer Miſchung von 10 ccm Eſſigſäureanhydrid, 5 ccm Eiseſſig und 15 ccm Perhydrol verſetzt. Die Temperatur ſteigt dabei auf etwa 80°. Unter Turbinieren auf einem heißen Waſſerbad erfolgt oberhalb dieſer Temperatur lebhafte Oxydation. Die Temperatur ſteigt bis 115°. Iſt ſie auf 95° zurückgegangen, ſo kann man unter dem Mikroskop an der Kriſtallform feſtſtellen, ob die Subſtanz vollſtändig oxydiert worden iſt. (Zuerſt Nadeln, nachher dünne Blättchen.) Wenn dies der Fall iſt, ſo wird

nach dem Erkalten filtriert, mit Eisessig gewaschen und getrocknet. Ausbeute theoretisch. Smp. des reinen Produktes 294°. Die Substanz löst sich gut in Pyridin, Benzol, Toluol, Aceton und Dioxan. Weniger gut in Alkohol und Ligroin und ist unlöslich in Äther. Mit Natriummethylat in Pyridin tritt intensive Rot-violettfärbung auf, die gegen wenig Wasser recht beständig ist. Mit viel Wasser verschwindet die Rotfärbung völlig und es flockt das gelbe Sulfon wieder aus. Weder in der Kälte noch beim Kochen in wässrig-alkoholischer Natronlauge gibt das Sulfon eine rote Färbung.

4,900 mg Subst. 11,870 mg CO_2 1,600 mg H_2O [25])

4,082 mg Subst. 2,00 ccm 757,5 mm 16° [23])

149,32 mg Subst. 69,5 mg $BaSO_4$ [29])

$C_{28}H_{18}O_6N_2S$

Ber. C 65,88% H 3,53% N 5,49% S 6,27%

Gef. C 66,07% H 3,65% N 5,76% S 6,39%

9. Titration des Alkalisalzes von αα'-44'-Dinitrotetraphenylthiophen-S-dioxyd.

1 g Dinitrotetraphenylthiphen-S-dioxyd wird in der Kälte in Pyridin gelöst und mit 5 ccm einer 5%igen Natriummethylatlösung versetzt. Aus der violetten Lösung wird mit Äther ein amorpher, violetter Körper zur Abscheidung gebracht. Es wird filtriert, mit kaltem Wasser gewaschen, mit Äther behandelt und im Vakuum getrocknet.

Eine abgewogene Menge dieser Substanz wird auf heißem Wasserbad mit Wasser zersetzt, vom ausgeschiedenen Dinitrosulfon filtriert und das Filtrat mit Salzsäure titriert (Indikator: Methylrot).

0,1105 g Subst. 0,0766 g Subst.

1,6 ccm HCl 1,2 ccm HCl

Faktor 1,2789

$C_{28}H_{18}O_6N_2S \cdot NaOCH_3$

Ber. 4,08% Na

Gef. 4,3% Na und 4,55% Na.

Nach diesen Werten lagert das Dinitrotetraphenylthiophen-S-dioxyd 1 Mol Natriummethylat an.

10. Abbauversuche von αα'-44'-Dinitrotetraphenylthiophen mit verschiedenen Oxydationsmitteln.

a) Mit Wasserstoffsuperoxyd in Essigsäureanhydrid und conz. Schwefelsäure.

1 g Dinitroprodukt vom Smp. 216° wurde in 30 ccm Anhydrid gelöst und mit 4,5 ccm conz. Schwefelsäure versetzt. Die erwärmte Lösung färbte sich dunkelrot. Unter Eiskühlung wurde langsam ein Gemisch von 10 ccm Essiganhydrid, 5 ccm Eisessig und 15 ccm Perhydrol zugegeben. Die Lösung erwärmte sich sehr stark, bei etwa 80° trat Reaktion ein. Die Farbe der Lösung hellte sich auf und beim Erkalten fielen dünne Blättchen von orangegelber Farbe aus. Ausbeute 0,2 g. Die Analyse entspricht einem Dinitrothionessal-S-Dioxyd.

Zu der durch Zugabe von Oxydationsmittel aufgehellten Lösung wurde in der Hitze weiter conz. Schwefelsäure zugegeben. Dabei färbte sich die Lösung wieder dunkelrot. Nach weiterer Zufügung der gleichen Menge Oxydationslösung erfolgter Reaktion und Aufhellung der Lösungsfarbe wurde mit Wasser ein gelbes Produkt gefällt, das nach dem Trocknen mit Natriummethylat in Pyridin Blau-violettfärbung zeigte. Die Substanz enthält noch Schwefel. Aus Eisessig konnten Kristalle vom Smp. 239° erhalten werden.

5,030 mg Subst. 11,825 mg CO_2 1,580 mg H_2O [25])
4,351 mg Subst. 0,210 ccm 753 mm 16° [23])
Gef. C 64,12% H 3,51% N 5,64%

b) Mit Wasserstoffsuperoxyd und Pyridin.

In die violette Lösung von 1 g Dinitrothionessal-S-Dioxyd in 20 ccm alkalischer Pyridinlösung wurde bei Zimmertemperatur unter Turbinieren langsam ein Gemisch von 5 ccm Pyridin, 2 ccm 5%iger Natriummethylatlösung und 5 ccm Perhydrol eingetropft.

Die Farbe der Löſung wurde dunkelblau. Gleichzeitig erfolgte eine Abſcheidung von farbloſen Nadeln. Nach dem Verdünnen mit Methylalkohol wurde die farbloſe Subſtanz abfiltriert und aus Pyridin umkriſtalliſiert. Smp. 275°. Das Produkt iſt ſchwefelfrei.

4,827 mg Subſt. 12,400 mg CO_2 1,640 mg H_2O [25])
5,165 mg Subſt. 0,262 ccm 757 mm 21,5° [23])
$C_{28}H_{18}N_2O_6$

Ber. C 70,29% H 3,77% N 5,85%
Gef. C 70,06% H 3,8 % N 5,87%

Mit Waſſer wurde aus obigem Filtrat ein braunes Produkt gefällt, das ſich aber nach dem Trocknen nicht umkriſtalliſieren ließ. Es wurde deshalb verſucht, das Produkt mit Kaliumpermanganat in Pyridin weiter zu oxydieren. Nach Abtrennung des Braunſteins fiel mit Waſſer ein gelb-brauner Körper, der aus keinem Löſungmittel zur Kriſtalliſation gebracht werden konnte.

c) Abbau mit Ozon.

In eine heiße Löſung von 1 g αα'-44'-Dinitrothioneſſal-S-dioxyd in 30 ccm Aceton wurde 5 Stunden lang Ozon eingeleitet. Nach Erkalten des Löſungsmittels kriſtalliſierte das Ausgangsprodukt wieder aus.

Der Verſuch wurde mit einem höher ſiedenden Löſungsmittel wiederholt. 1 g Dinitroprodukt in 25 ccm Methyläthylketon wurde 5 Stunden lang in der Siedehitze ozoniſiert. Außer geringen Mengen eines gelben Harzes wurde nur Ausgangsprodukt zurückgewonnen.

Auch nach 7-ſtündigem Einleiten in eine Löſung von 1 g Dinitroprodukt in 30 ccm Dioxan konnte nur Ausgangsprodukt zurückerhalten werden.

Erſt nach langen Einleiten in eine ſiedende Eiseſſiglöſung wurde die Subſtanz vollſtändig angegriffen. 5 g Dinitrotetraphenylthiophen-S-dioxyd wurden in einer Miſchung von 20 ccm Eiseſſig und 20 ccm Eſſigſäureanhydrid aufgeſchlemmt und im ganzen 24 Stunden Ozon eingeleitet. Zuletzt fiel nach Erkalten des Löſungsmittels kein Ausgangsmaterial (mit der charakteriſtiſchen Halochromie) mehr aus. Es wurde deshalb mit Waſſer gefällt, die

ausgefallene hellgelbe Subſtanz filtriert und getrocknet. Ausbeute: 2,5 g. Nach mehrmaligem Umkriſtalliſieren des größtenteils harzigen Produktes aus Benzol-Petroläther und ſpäter aus Eiseſſig hatten die gelben Kriſtalle einen Smp. von 252°. Mit Natriummethylat in Pyridin dunkelblau. Die Schwefelprobe fiel poſitiv aus.

4,640 mg Subſt. 10,850 mg CO_2 1,430 mg H_2O [25])

5,59 mg Subſt. 0,262 ccm 759 mm 26°

Gef. C 63,77% H 3,45% N 5,36%.

Das Filtrat wurde alkaliſch gemacht, von geringen Mengen alkaliumlöslicher Produkte filtriert, angeſäuert und mehrmals ausgeäthert. Nach Verdampfen des Äthers und Verdünnen des in Äther gelöſten Eiseſſigs mit etwas Waſſer wurden farbloſe Kriſtalle erhalten, die nach dem Filtrieren und Trocknen 0,9 g wogen. Der Smp. lag nach dem Umkriſtalliſieren aus Ligroin bei 220 bis 225° und gab mit p-Nitrobenzoeſäure keine Schmelzpunktsdepreſſion.

Die Filtrate der erhaltenen Säuren wurden bei dieſen und allen folgenden Verſuchen immer wieder alkaliſch eingeengt und nach dem Anſäuern auf Anweſenheit anderer Nitrobenzoeſäuren unterſucht. Es konnten aber niemals derartige Produkte gefunden werden.

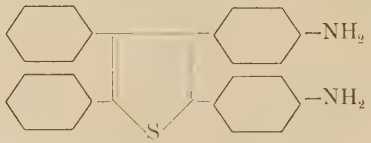
Ein weiterer Abbauverſuch mit 2 g Dinitroſulfon im gleichen Löſungsmittel wie oben zeigte nach 5ſtündigem Einleiten von Ozon die gleichen Produkte.

d) Mit Chromſäure in Eiseſſig.

2 g Dinitrothioneſſal-S-dioxyd wurden in 40 ccm Eiseſſig mit 2 g Chromſäure eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Die Löſung wurde mit Waſſer gefällt und der Rückſtand abfiltriert. Das Filtrat wurde 5mal ausgeäthert, der Äther abgedampft und der darin lösliche Eiseſſig mit Waſſer verdünnt. Die ausgefallene Säuremenge wurde mit dem oben erhaltenen Rückſtand, der inzwiſchen mit Alkali und Säure umgefällt worden war, vereinigt. Auf dieſe Weiſe wurde 1,05 g Säure vom Smp. 210—220° erhalten. Der Miſchſchmelzpunkt mit p-Nitrobenzoeſäure lag nach dem Unkriſtalliſieren bei 232—234°.

Der in Alkali unlösliche Anteil wog 0,25 g. Die gelbe, harzige Subſtanz konnte nicht umkriſtalliſiert werden.

1. αβ-44'-Diaminotetraphenylthiophen.



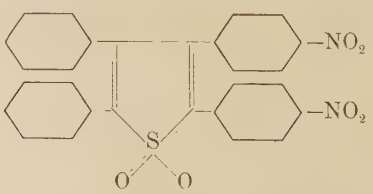
3 g αβ-44'-Dinitrothioneſſal werden in 50 ccm Eiseſſig gelöſt und langſam in eine Löſung von 12 g Zinnchlorür in 50 ccm Eiseſſig (durch Einleiten von Chlorwaſſerſtoffgas gelöſt) eingetragen. Die Farbe der reduzierten Löſung bleibt gelbſtichig. Nach beendeter Reduktion läßt man erkalten, macht ſtark alkaliſch und filtriert das zurückbleibende Amin ab. Nach dem Trocknen wird aus Benzol umkriſtalliſiert. Smp. 220°. Dieſes Diamin iſt nicht ſo ſtark oxydationsempfindlich wie das vom Smp. 273°. Mit conz. Schwefelſäure ſchwache gelb-orange Halochromie.

25,20 mg Subſt. 1,47 ccm 764 mm 18° 30)

$C_{28}H_{22}N_2S$

Ber. N 6,7%
Gef. N 6,9%

2. αβ-44'-Dinitrothioneffal-S-dioxyd.



2 g αβ-44'-Dinitrotetraphenylthiophen werden in 40 ccm Eiseſſig mit 5 ccm Perhydrol auf ſiedendem Waſſerbad 3 Stunden lang erwärmt. Die Löſung wird dann mit Waſſer verdünnt, das ausgefallene Produkt filtriert und getrocknet. Ausbeute quantitativ.

Die aus Eiseſſig umkriſtalliſierte Subſtanz ſchmilzt bei 194° und kriſtalliſiert in Roſetten, die in Pyridin mit Natriummethylat eine veil-rote Halochromie zeigen.

6,43 mg Subſt. 0,308 ccm 758 mm 18°.
$C_{28}H_{18}O_6N_2S$
Ber. N 5,49%
Gef. N 5,6 %

4. Abbauverſuche von αβ-44'-Dinitrothioneſſal unter verſchiedenen Oxydationsbedingungen.

a) Mit Chromſäure in Eiseſſig.

3 g Dinitroprodukt (Smp. 167°) wurden in 60 ccm Eiseſſig gelöſt und in der Hitze mit 2,5 g Chromſäure in Eiseſſig verſetzt. Nachdem die geſamte Chromſäure reduziert war, wurde die Löſung mit Waſſer verdünnt und das ausgefallene, farbloſe Produkt abfiltriert. Nach mehrmaligem Umkriſtalliſieren aus Eiseſſig hatte die Subſtanz den Smp. 220°. Die Kriſtalle enthielten neben Stickſtoff noch Schwefel.

4,884 mg Subſt. 11,740 mg CO_2 1,570 mg H_2O [25])
5,327 mg Subſt. 0,287 ccm 748 mm 21° [23])
Gef. C 65,56% H 3,6% N 6,16%

Molekulargewichtsbeſtimmung nach Raſt.

Campher:	0,1342 g	0,1072 g
Subſtanz:	0,0111 g	0,0072 g
Depreſſion:	7,7°	6,5°
Mol. Gew.	435	432

Das Ausgangsmaterial hat das Molekulargewicht 478.

Das oben erhaltene Filtrat wurde mehrmals ausgeäthert, nach Verdampfen des Äthers der darin gelöſte Eiseſſig mit Soda abgeſtumpft. Nach längerem Stehen der Löſung fielen lange, farbloſe Nadeln aus, die nach dem Umkriſtalliſieren aus wäſſrigem Alkohol den Smp. 95° zeigten. Mit Dibenzylketon und Alkali bildete ſich in der Wärme Tetraphenylcyklopentadienon, das in conz. Schwefelſäure mit blauer Farbe löslich war. Außer dieſen geringen Men-

gen Benzil konnten keine anderen Produkte (Säuren)) nachgewieſen werden.

b) Ozonabbau.

1,1 g αβ-44'-Dinitrotetraphenylthiophen-S-dioxyd wurde in einer Miſchung von 15 ccm Eiseſſig und 5 ccm Anhydrid gelöſt und in der Siedehitze Ozon eingeleitet. Nach 5 Stunden wurde die noch gelbe Löſung mit Waſſer gefällt und alkaliſch gemacht. Dabei trat ein ſtarker Geruch nach Benzaldehyd auf. Der alkaliunlösliche Anteil wurde abfiltriert (0,5 g nach dem Trocknen), das Filtrat angeſäuert, mehrmals ausgeäthert, die ätheriſche Löſung getrocknet und abdeſtilliert. Es wurden 0,2 g Säure erhalten, die zunächſt den Smp. 212° auswies. Nach dem Umkriſtalliſieren aus Ligroin ſtieg der Smp. auf 226°. Der Miſchſchmelzpunkt mit p-Nitrobenzoeſäure war bei 233°.

Es wurde ohne Erfolg verſucht, das erhaltene gelbe Harz umzukriſtalliſieren.

D 1. Hexanitrotetraphenylthiophen.

Im Gegenſatz zu den ſchon im theoretiſchen Teil angeführten Verſuchen von M. Fleiſcher[3]), wurde Thioneſſal in kleinen Anteilen in der Kälte unter Umſchütteln in rauchende Salpeterſäure eingetragen. Die Temperatur ſtieg nicht über 0°. Nach dem Fällen mit Waſſer wurde filtriert und auf Ton getrocknet. Die ſchwach gelbe Subſtanz war ſtark elektriſch. Der farbloſe Anteil löſte ſich in Äther, während der gelbe Rückſtand mehrmals aus Pyridin mit Waſſer umkriſtalliſiert wurde. Der Schmelzpunkt blieb ſchließlich konſtant bei 284°. Die Analyſe zeigt, daß es ſich um ein Hexanitroprodukt handelt.

4,699 mg Subſt. 8,750 mg CO_2 0,990 mg H_2O [25])
8,204 mg Subſt. 0,884 ccm 752,5 mm 16° [23])
$C_{28}H_{14}O_{12}N_6S$

Ber. C 51,06% H 2,10% N 12,8%
Gef. C 50,79% H 2,36% N 12,7%

Es ist anzunehmen, daß es sich bei dem von Fleischer beschriebenen Tetranitrothionessal auch um eine Haxanitroprodukt handelt.

Der in Äther lösliche farblose Anteil wurde aus demselben Lösungsmittel mehrmals umkristallisiert. Smp. 180°. Bei dem Versuch, aus anderen Lösungsmitteln umzukristallisieren ging der Schmelzpunkt zurück. In Aceton lief die Substanz zu einem gelben Öl zusammen. Das Produkt enthält Stickstoff und Schwefel.

4,700 mg Subst. 9,435 mg CO_2 1,440 mg H_2O [1])
5,888 mg Subst. 0,354 ccm 759 mm 14,5° [2])
Gef. C 54,75% H 3,43% N 7,13%

III. Nitrierungsprodukte von 2-4-Nitrotetratphenylthiophen.

1. 22'-44'-Dinitrotetraphenylthiophen und 23-44'-Dinitrotetraphenylthiophen.

Nitriert man die Mononitroverbindung nach der Methode, die aus Thionessal Dinitrothionessal vom Smp. 216° und vom Smp. 168° liefert, so erhält man die gleichen beiden Dinitrokörper.

1 g Mononitroprodukt wird fein zerrieben, in 20 ccm Eisessig aufgeschlemmt, auf ein siedendes Wasserbad gebracht. Dazu läßt man innerhalb einer halben Stunde ein Gemisch von 2 ccm conz. Salpetersäure und 4 ccm Eisessig tropfen. Nach dem Erkalten des Lösungsmittels kristallisieren lange, gelbe Nadeln aus, die nach dem Filtrieren und Umkristallisieren aus Eisessig bei 216° schmelzen. Mit dem Dinitrokörper, der bei der Nitrierung von Thionessal mit Salpetersäure in Eisessig erhalten wird, erfolgt keine Schmelzpunktdepression.

Aus der Mutterlauge kann durch Fällen mit Wasser eine geringe Menge eines niedrig schmelzenden Dinitrokörpers erhalten werden. Die Substanz schmilzt bei 168° und zeigt gleichfalls keine Schmelzpunktdepression mit dem Dinitrothionessal vom Smp. 168°, das als Nebenprodukt bei der direkten Nitrierung von Thionessal erhalten wird.

IV. Nitrierung von αα'-44'-Dinitrotetraphenylthiophen.

1. Tetranitrotetraphenylthiophen.

Nitriert man Dinitrothioneſſal vom Smp. 216° mit rauchender Salpeterſäure in Eiſeſſig, ſo erhält man nach oftmaligem Umkriſtalliſieren aus Pyridin eine in dünnen, gelben Blättchen kriſtalliſierende Subſtanz vom Smp. 302°, deren Stickſtoffbeſtimmung 4 Nitrogruppen im Molekül anzeigt.

3 g Dinitroprodukt wurden in 50 ccm Eiſeſſig aufgeſchlemmt und auf dem Waſſerbad tropfenweiſe ſolange mit rauchender Salpeterſäure verſetzt, bis die Subſtanz vollſtändig in Löſung gegangen war. Nach dem Fällen mit Waſſer wurde filtriert und die gelbe Subſtanz ſehr oft aus Eiſeſſig, ſpäter aus Pyridin mit Waſſer umkriſtalliſiert. Die Ausbeute an reinem Produkt vom Smp. 302° war ziemlich gering. Die Hauptmenge ſchmolz unter 200° und ſtellte wahrſcheinlich ein Gemenge der verſchiedenſten Nitroprodukte dar.

2,892 mg Subſt. 0,243 ccm 757 mm 19°

$C_{28}H_{16}O_8N_4S$

Ber. N 9,85%

Gef. N 9,78%

V. Nitrierung von Tetraphenylthiophen-S-dioxyd.

1. α-4-Nitrotetraphenylthiophen-S-dioxyd.

Thioneſſaldioxyd läßt ſich nach den bisher angewandten Methoden mit Salpeterſäure in Eiſeſſig in verſchiedenen Konzentrationen weder auf dem Waſſerbad noch in der Siedehitze nitrieren. Erſt nach Zugabe von conz. Schwefelſäure konnte ein Nitrierungsprodukt erhalten werden.

3 g Thioneſſal-S-Dioxyd wurden in 60 ccm Eiſeſſig aufgeſchlemmt und mit einer Miſchung von 10 ccm Eiſeſſig, 5 ccm conz. Salpeterſäure und 5 ccm Salzſäure tropfenweiſe in der Siedehitze verſetzt. Nach Zugabe der Hälfte dieſer angeſetzten Miſchung war die geſamte Subſtanzmenge in Löſung gegangen. Beim Erkalten des

Löfungsmittels wurden intenfiv gelbe Kriftalle erhalten, die nach einmaligem Umkriftallifieren den Smp. 248° aufwiefen. Der Mifchfchmelzpunkt mit Mononitrothioneffal-S-dioxyd vom Smp. 250° zeigte keine Depreffion. Die Ausbeute war gering, da ein großer Teil der Subftanz verharzte.

VI. Kondenfationsverfuche.

1. Darftellung von pp'-Dinitrodibenzylfulfon.

pp'-Dinitrodibenzylfulfid [31]) kann mit verfchiedenen Oxydationsmitteln zum Sulfon oxydiert werden. Es läßt fich mit Kaliumpermanganat und auch mit Waffferftofffuperoxyd in gleich guter Ausbeute erhalten. Waffferftofffuperoxyd in Sulfoeffigfäure oder in Eiseffig ift mehr zu empfehlen, da vom Braunftein fchwierig zu reinigen ift.

3 g Dinitrodibenzylfulfid werden in 60 ccm Sulfoeffigfäure aufgefchlemmt und auf dem Waffferbad mit einer Mifchung von 10 ccm Anhydrid, 5 ccm Eiseffig und 15 ccm Perhydrol verfetzt. Die Subftanz geht vorübergehend in Löfung und fällt in langen, farblofen Nadeln wieder aus. Nach dem Umkriftallifieren aus Eiseffig ift der Smp. 259°. Das Produkt ift löslich in Eiseffig, Anhydrid und Pyridin, wenig in Alkohol und Ligroin. Mit Natriummethylat wird eine Pyridinlöfung des pp'-Dinitrodibenzylfulfons violett. Die Farbe ift gegen wenig Waffer beftändig. Mit viel Waffer verblaßt die Farbe und es fcheiden fich rötliche Flocken ab. Eine alkoholifche Suspenfion des Sulfons bleibt nach Zufatz wäffriger Natronlauge in der Kälte farblos, erft beim Kochen tritt veil-rote, bald braun werdende Farbe auf.

24,5 mg Subft. 45,2 mg CO_2 8,3 mg H_2O [30])
6,20 mg Subft. 0,465 mg ccm 750 mm 18°
$C_{14}H_{12}O_6N_2S$

Ber. C 50,00% H 3,57% N 8,33%
Gef. C 50,36% H 3,77% N 8,60%

2. Kondenſationsverſuche von pp'-Dinitrodibenzylſulfon mit Benzil.

Zu allen Verſuchen wurden molekulare Mengen Benzil und pp'-Dinitrodibenzylſulfon angeſetzt.

a) 2 g einer molaren Miſchung von Benzil und pp'-Dinitrodibenzylſulfon wurden in 30 ccm Pyridin gelöſt. Pro Mol Benzil wurden 4 Atome Natriummetall zugegeben und auf dem Waſſerbad erwärmt. Am nächſten Tag wurde vom Natrium filtriert, mit Waſſer zerſetzt und die erhaltenen farbloſen Nadeln aus Eiseſſig umkriſtalliſiert. Smp. 257°. Das Produkt zeigte keine Schmelzpunktsdepreſſion mit dem Ausgangsmaterial.

b) Sulfon und Benzil wurden in conz. Schwefelſäure gelöſt. Die Löſung war zuerſt gelb, dann grünlich. Mit Waſſer fiel nach einigen Tagen eine farbloſe Subſtanz aus, die nach dem Trocknen und Umkriſtalliſieren mit dem Ausgangsmaterial keine Schmelzpunktsdepreſſion zeigte.

c) In o-Dichlorbenzol wurden molare Mengen beider Subſtanzen gelöſt und unter Zuſatz von Natriummethylat zum Sieden erhitzt. Auch hier wurde nach Aufarbeitung der Löſung nur Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

d) Das gleiche Reſultat wurde in o-Dichlorbenzol mit Phosphorpentoxyd erzielt.

e) Molare Mengen wurden ferner in Phosphoroxychloryd eingetragen und zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Waſſer zerſetzt, die farbloſe Subſtanz aus Eiseſſig umkriſtalliſiert. Smp. 240°. Miſchſchmelzpunkt mit Ausgangsmaterial bei 250°.

f) Beim Zuſammenſchmelzen der beiden Subſtanzen im Salzbad erfolgte ebenfalls keine Kondenſation.

g) Beim Zuſammenſchmelzen molarer Mengen bei Gegenwart von Zinkchlorid trat totale Verharzung ein.

3. Kondenſationsverſuche von Dibenzylſulfon mit Benzil.

Zu den folgenden Anſätzen wurden molekulare Mengen von Dibenzylſulfon und Benzil im Mörſer fein zerrieben.

a) 2 g der Miſchung wurden in waſſerfreiem Äther gelöſt und mit Natriumamid einige Tage bei Zimmertemperatur ſtehen gelaſſen. Nach dem Zerſetzen mit Waſſer zeigte das farbloſe Produkt keine Schmelzpunktdepreſſion mit Dibenzylſufon. (Smp. 150°.)

b) 2 g wurden in Pyridin gelöſt und mit Natriummethylat verſetzt. Die Löſung blieb farblos. Nach dem Fällen mit Waſſer wurde das Ausgangsmaterial zurückerhalten.

c) 2 g wurden mit Phosphoroxychlorid 4 Stunden auf ſiedendem Waſſerbad erwärmt. Danach wurde mit Waſſer verſetzt, filtriert und getrocknet. Es wurde auch hier nur das Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

d) Ein weiterer Verſuch wurde in conz. Schwefelſäure gemacht. Nach dreitägigem Stehenlaſſen bei Zimmertemperatur wurde mit Waſſer verdünnt, filtriert und getrocknet. Das farbloſe Produkt war Ausgangsmaterial.

4. Kondenſationsverſuche von pp'-Dinitrodibenzylſulfid mit Benzil.

Molare Mengen pp'-Dinitrodibenzylſulfid und Benzil wurden unter verſchiedenen Bedingungen zu kondenſieren verſucht.

a) In Chlorbenzol mit Zinkchlorid durch längeres Erhitzen.

b) In der Schmelze mit Aluminiumchlorid in verſchiedenen Mengenverhältniſſen.

c) In Pyridin mit Natriummethylat.

Bei allen Verſuchen wurde nur Ausgangsmaterial zurückerhalten. Ebenſo verliefen alle Verſuche mit nitriertem Benzil negativ.

5. Verſuche, pp'-Dinitrodibenzylſufon zu bromieren.

Es ſollte verſucht werden, die Waſſerſtoffatome der CH_2-Gruppe zu ſubſtituieren, um dann eventuell mit Dibenzyl kondenſieren zu können.

Die Bromierung wurde verſucht in:

a) Nitrobenzol mit Brom und Phosphorpentabromid in der Siedehitze im Licht.

b) Eiseſſig mit Brom in der Siedehitze im Licht.

c) Conz. Schwefelſäure mit Kaliumbromid.

Bei allen Verſuchen wurde das Ausgangsmaterial unverändert zurückerhalten.

6. Verſuche, pp'-Dibromdibenzylſulfid mit Benzil zu kondenſieren.

p-Brombenzylbromid [34]) wurde in pp'-Dibromidbenzylſulfid umgeſetzt, indem die alkoholiſche Löſung mit Ammoniak verſetzt und einige Zeit Schwefelwaſſerſtoff eingeleitet wurde. Überſchüſſiger Alkohol wurde dann adbdeſtilliert, das Sulfid mit Waſſer gefällt und das erhaltene Produkt aus Alkohol umkriſtalliert. Smp. 58-59°.

Molare Mengen pp'-Dibromdibenzylſulfid und Benzil wurden in Alkohol gelöſt und mit alkoholiſcher Kalilauge verſetzt. Die Farbe der Löſung wurde rot-violett. Es erfolgte aber keine Kondenſation.

7. Kondenſationsverſuche von pp'-Dinitrodibenzylketon mit Benzil.

Erhitzt man molare Mengen pp'-Dinitrodibenzylketon [33]) mit Benzil in Alkohol mit alkoholiſchem Kali und dem Waſſerbad am Rückflußkühler, ſo erfolgt vollſtändige Verharzung.

Bei einem anderen Verſuch wurden molare Mengen in Alkohol mit Natriummethylatlöſung verſetzt und die Löſung bei Zimmertemperatur einen Tag ſtehen gelaſſen. Es ſchieden ſich farbloſe Kriſtalle aus der violetten Löſung aus. Dieſe hatten einen Smp. von 138°. (pp'-Dinitrodibenzylketon bei 105°.) Der Stoff war in Säuren und Alkalien unlöslich. Die Ausbeute war gering. Da der niedrige Schmelzpunkt kein Kondenſationsprodukt erwarten ließ, wurde von einer weiteren Unterſuchung abgeſehen.

8. Kondenſationsverſuch von Thioneſſal mit Maleinſäureanhydrid.

Anſätze in molaren Mengenverhältniſſen von Thioneſſal und Maleinſäureanhydrid und auch ſolche mit einem Überſchuß an

Maleinſäureanhydrid führten in der Schmelze zu keinem Reaktionsprodukt.

Im Bombenrohr wurden 2 g Thioneſſal mit 1 g Maleinſäureanhydrid 3—4 Stunden auf 300° erhitzt. In der aus dem Ofen herausragenden Spitze des Einſchlußrohrers hatten ſich einige große Kriſtalle abgeſetzt, die bei 290° ſchmolzen. Im übrigen Teil des Rohres befand ſich nur zerſetztes Material und Ausgangsprodukt. Die Kriſtalle waren in Alkohol ſehr leicht löslich, in Benzol wenig. Die Subſtanz konnte aber nicht auf einen konſtanten Schmelzpunkt gebracht werden, da derſelbe zurückging. Das Produkt war ſchwefelfrei.

Bei einem zweiten Verſuch im Einſchlußrohr mit 2 g Thioneſſal und 2 g Maleinſäureanhydrid konnte nur Ausgangsmaterial zurückerhalten werden.

Literaturangabe

1) Ann. 52, 354 (1844).
2) Ann. 136, 94 (1865).
3) Ann. 140, 239 (1866). u. Ann. 144, 192 (1867).
4) Ann. 153, 352 (1870).
5) Ann. 178, 370 (1875).
6) Ber. 6, 390 (1873).
7) Ber. 23, 3, 2472 (1890).
8) Ber. 24, 3307 (1891).
9) C. 1903 I 503.
10) Ber. 36, 541 (1903).
11) Ber. 40, 2861 (1907).
12) Ber. 48, 1611 (1915).
13) Ber. 49, 1918 (1916).
14) C. 1918 I 908.
15) W. Dilthey, W. Schommer, W. Höschen und H. Dierichs, Ber. 68, 1159 (1935).
16) Ber. 24, 3307 (1891).
17) Ber. 36, 541 (1903).
18) Ann. 519, 297 (1935).
19) J. Am. Soc. 45, 2411 (1923).
20) Vgl. R. L. Shriner, H. C. Stuck u. W. J. Joriſon, J. chem. ſoc. 52, 2060. F. Arndt, u. E. Martius, Ann. 499, 228 (1932/33).
21) J. pr. Ch. (2) 85, 337 (1912).
22) J. pr. Ch. (2) 101, 136 (1921).
23) Analyſe: cand. chem. Chriſteleit.
24) Analyſe: Frl. cand. chem. Uren.
25) Analyſe: Dr. Schoeller, Berlin.
26) Analyſe: cand. chem. Heinen.
27) Analyſe: Dr. C. Tiedcke.
28) Analyſe: cand. chem. Glaſer.
29) Analyſe: cand. chem. Braun.
30) Analyſe: cand. chem. Lenz.
31) J. Strakoſch, Ber. 6, 1056 (1873).
32) W. Wislicenus und M. Fiſcher, Ber. 43, 2235 (1910).
33) W. Manchot und P. Kriſche, Ann. 337, 176 (1904).

Lebenslauf.

Am 29. Januar 1910 wurde ich, Emmi Graef, evang. Konfeſſion, als Tochter des Kaufmanns Auguſt Graef, und ſeiner Ehefrau, Emmi geb. Schmedkord, in Wuppertal-Barmen geboren. Vom 6. bis zum 17. Lebensjahre beſuchte ich Vorſchule und Lyzeum in Unterbarmen und erhielt Oſtern 1930 im Ober-Lyzeum Mittelbarmen das Reifezeugnis. Im Sommer 1930 beſuchte ich eine Privathandelsſchule in Elberfeld und begann im Winterſemeſter 1930/31 in Bonn mit dem Studium der Chemie. Außer WS. 1931/32 in München, war ich nur in Bonn immatrikuliert und beſtand im Winter 1933 das erſte, im Winter 1935 das zweite Verbandsexamen. Seit März 1935 beſchäftigte ich mich mit vorliegender Arbeit, die ich im Auguſt 1936 abſchloß. Die mündliche Prüfung fand am 4. Dezember 1936 ſtatt.